

⑩日本国特許庁(JP) ⑪特許出願公開  
 ⑫公開特許公報(A) 平3-205317

⑬Int.Cl.  
C 01 G 25/02

識別記号 廣内整理番号  
7158-4G

⑭公開 平成3年(1991)9月6日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮発明の名称 水和ジルコニアソルの製造法

⑯特 願 平2-116  
 ⑰出 願 平2(1990)1月5日

⑱発明者 松井 光二 山口県新南陽市大字富田2554-1  
 ⑲発明者 鈴木 一 山口県防府市牟礼前町1978-42  
 ⑳発明者 大貝 理治 山口県光市虹ヶ丘5丁目3-24  
 ㉑出願人 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地

明細書

1 発明の名称

水和ジルコニアソルの製造法

2 特許請求の範囲

(1) オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解させて水和ジルコニアソルを製造するにあたり、オキシ塩化ジルコニウム水溶液をジルコニウム成分の2r換算含有量

0.08~0.26mol/l

塩素イオン濃度 0.1 mol/l 以下

に調整して加水分解させることを特徴とする、水和ジルコニアソルの製造法。

3 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、ジルコニア薄膜、ジルコニア系セラミックスなどの製造の原料として用いられる水和ジルコニアソルの製造法に関するものである。

- 1 -

【従来の技術】

水和ジルコニアソルの製造方法としては、①オキシ塩化ジルコニウム等の水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液を加水分解させる方法 (Inorg.Chem., 146 (1948))、②水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液に過酸化水素または過酸化水素を生成する化合物を加え、80~300°Cで加熱処理する方法 (特公昭61-49288号公報)、③水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液にアルミニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選ばれた塩化物を加え、95°C以上の温度で加水分解させる方法 (特開昭61-101628号公報)、④水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液を120~800°Cで水熱処理する方法 (米国特許第2084628号明細書)、⑤ジルコニウムを含む共沈水酸化物を水熱処理する方法 (Trans.J.Brit.Ceram.Soc., 78, 105 (1980))等が知られている。

しかしながら、①~⑤の方法で得られる水和ジルコニアソルは、平均結晶子径がいずれも

- 2 -

特開平 3-205317(2)

100Å以下であり、100Åをこえる結晶子径をもつ水和ジルコニアソルはえられていない。このように結晶子の小さい粒子はとくに酸性溶液中で再溶解のおそれがある。また、④および⑤の方法は、水和ジルコニアソルの結晶性はよいが、水熱処理が必須であり工業的な大量生産には適さず実用的ではない。

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決すべくなされたものであり、その目的は簡単なプロセスで水和ジルコニアソルの平均結晶子径 100Å以上の水和ジルコニアソルの製造法を提供するものである。このように結晶子径が大きいものを用いることにより、セラミックスの製造にあたり、成形性や焼結性が向上することが期待される。

## 【課題を解決するための手段および作用】

本発明者は、上記課題を解決するために種々検討を行った結果、オキシ塩化ジルコニアウム水溶液を加水分解させるにあたり、該水溶液をジルコニアウム成分のZr換算含有量

- 3 -

を0.08mol/l以下の中を加水分解すると、正方晶に属する水和ジルコニアが副生し、单斜晶に関するもののみを確実に生成させるには0.09mol/l以上とする必要がある。いっぽう、この濃度が高すぎ、かつ、塩素イオン濃度が0.1mol/l以下である液を加水分解すると、無定型のものがえられ、結晶子の大きい結晶性のよい水和ジルコニアが生成が困難となる。

また、塩素イオン濃度は、0.1mol/l以下、このましくは0.08mol/l以下でなければならない。この濃度が高すぎると、えられる水和ジルコニアの結晶子径が小さくなり、目的とする結晶子の水和ジルコニアソルの製造が困難となるからである。

ところで、水和ジルコニアソルの結晶子径が塩素イオン濃度に依存する理由は明らかではないが、塩素イオンは結晶核に吸着して結晶の成長を阻害するものと考えられ、本発明ではこの塩素イオンの濃度が低いので、その作用が弱められ、その結果結晶子径の大きい水和ジルコニ

0.08~0.26mol/l  
塩素イオン濃度 0.1mol/l以下  
に調整して加水分解させることにより、平均結晶子径 100Å以上の水和ジルコニアソルがえられることを見出し、本発明を完成するに至った。

上記のとおり、加水分解に供する液中のジルコニアウム成分の含有量はZr換算で0.09~0.26mol/l、塩素イオン濃度は0.1mol/l以下でなければならない。したがって、0.26mol/l以下であって0.08mol/lよりも濃度が高いオキシ塩化ジルコニアウム水溶液は、塩素イオンをその液中の濃度が0.1mol/l以下となるまで除去してから加水分解に供する必要がある。いっぽう、濃度0.08~0.05mol/lのオキシ塩化ジルコニアウム水溶液は、そのまま加水分解に供してもよく、また塩素イオンを除去してから加水分解に供してもよい。

このように、ジルコニア成分のZr換算含有量は、0.08~0.26グラムイオン/ml、このましくは0.08~0.12mol/lでなければならない。これ

- 4 -

アが生成するものと推定される。

上記のとおり、オキシ塩化ジルコニアウム水溶液中の塩素イオンを除去しなければならない場合があるが、その除去はいずれの方法によってもよく、たとえば、オキシ塩化ジルコニアウム水溶液を陰イオン交換樹脂と接触させることによって、過酸化水素などの酸化剤を添加して塩素イオンを塩素に転化させるなどの方法をあげることができる。

以上のようにして調製した原料液を、このましくは80~沸点(約100°C)に加熱して加水分解させる。この濃度が低すぎると処理時間を長くしなければならないからである。

本発明で得られる結晶子径 100Å以上の水和ジルコニアソルは、ジルコニア成分の濃度や塩素イオン濃度に依存するので、これらの条件を適宜設定することによって、結晶子径を制御することができる。

## 【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明によれば、濃い濃度の液の中でも再溶解することのない水和ジ

- 5 -

-128-

- 6 -

特開平3-205317(3)

ルコニアソルがえられ、また、これによってえられるジルコニア粉末は成形性や焼結性がよく、したがって容易に品質のよいセラミックスを製造することができるものと期待される。

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

## 実施例 1

$1\text{mol/l}$  オキシ塩化ジルコニウム水溶液 150 mL に蒸留水を加えて  $0.08\text{mol/l}$  オキシ塩化ジルコニウム水溶液 10 mL を調製した。この水溶液を搅拌しながら、 $100^{\circ}\text{C}$  で 80 時間加水分解反応を行なった。

えられた水和ジルコニアソルを大気中で乾燥させて、粉末 X 線回折を測定した。(111) 面の結晶子径は、 $105\text{\AA}$  であった。

## 実施例 2

$2.0\text{mol/l}$  オキシ塩化ジルコニウム水溶液 500 mL とイオン交換樹脂（オルガノ社製アンバライト IRA-900）とを混合した。この

- 7 -

## 比較例 2

$2\text{mol/l}$  オキシ塩化ジルコニウム水溶液 100 mL に  $1\text{mol/l}$  塩酸を 1.6 mL 添加し、蒸留水を加えて  $0.02\text{mol/l}$  オキシ塩化ジルコニウム水溶液 10 mL を調製した。この調製した原料液を搅拌しながら、 $100^{\circ}\text{C}$  の温度で 80 時間加水分解反応を行なった。

えられた水和ジルコニアソルを大気中で乾燥させて、粉末 X 線回折を測定した。(111) 面の結晶子径は、 $80\text{\AA}$  であった。

混合液を 1 時間搅拌したのち、イオン交換樹脂を除去し、蒸留水を加えて  $0.1\text{mol/l}$  オキシ塩化ジルコニウム水溶液を調製した。この原料液を分析した結果、塩素イオン濃度は  $0.01\text{mol/l}$  であった。また、原料液には水酸化物が一部含まれており白濁していた。この調製した原料液を搅拌しながら、 $100^{\circ}\text{C}$  の温度で 80 時間加水分解反応を行なった。

えられた水和ジルコニアソルを大気中で乾燥させて、粉末 X 線回折を測定した。(111) 面の結晶子径は、 $105\text{\AA}$  であった。

## 比較例 1

$2.0\text{mol/l}$  オキシ塩化ジルコニウム水溶液 1.0 mL に蒸留水を加えて  $0.2\text{mol/l}$  オキシ塩化ジルコニウム水溶液 10 mL を調製した。この調製した原料液を搅拌しながら、 $100^{\circ}\text{C}$  の温度で 100 時間加水分解反応を行なった。

えられた水和ジルコニアソルを大気中で乾燥させて、粉末 X 線回折を測定した。(111) 面の結晶子径は、 $80\text{\AA}$  であった。

- 8 -

特許出願人 東ソー株式会社

- 9 -

-129-

BEST AVAILABLE COPY